

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : <b>C11D 3/37, D11D 3/00</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/24255</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>27. Oktober 1994 (27.10.94)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01198</b>		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>18. April 1994 (18.04.94)</b>		
(30) Prioritätsdaten: <b>P 43 13 085.2 21. April 1993 (21.04.93) DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäkerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): DAHMEN, Kurt [DE/DE]; Von-Velsen-Strasse 6, D-41239 Mönchengladbach (DE). KÜSTER, Erich [DE/DE]; Kliedbruchstrasse 37, D-47803 Krefeld (DE). PEPPMÖLLER, Reinmar [DE/DE]; Kemmerhofstrasse 189, D-47802 Krefeld (DE).		
(74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-50667 Köln (DE).		

(54) Title: STABLE AQUEOUS DISPERSIONS OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS AND IMIDAZOLINE DERIVATES

(54) Bezeichnung: STABILE WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON QUARTÄREN AMMONIUMVERBINDUNGEN UND IMIDAZOLIN-DERIVATEN

(57) Abstract

Aqueous dispersions of barely water-soluble quaternary ammonium compounds and/or imidazoline derivates are stabilized by adding water-in-oil dispersions of water-swelling cationic cross-linked polymers. The stabilizing water-in-oil dispersions consist of 30 to 70 % by weight of a cationic homo- or copolymer, 20 to 50 % by weight of a hydrophobic organic liquid, 0,5 to 10 % by weight of a water-in-oil emulsifier and 0 to 10 % by weight of a cross-linking agent, the remaining percentage being constituted by water. These stabilizing cationic cross-linked polymers are preferably prepared by inverse emulsion polymerisation. Also disclosed is the use of such stabilizing aqueous dispersions as textile and laundry softeners.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate, die durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, kationisch wirksamen, vernetzten Polymeren in ihrem Dispersionszustand stabilisiert sind. Die stabilisierend wirkenden Wasser-in-Öl-Dispersionen sind aus 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren, 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben organischen Flüssigkeit, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators, 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels, Rest zu 100 Gew.-% Wasser, aufgebaut. Die stabilisierend wirkenden kationischen, vernetzten Polymeren werden bevorzugt durch inverse Emulsionspolymerisation erhalten. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung derartiger, stabilisierender, wässriger Dispersionen als Textil- und Wäscheweichmacher.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikatische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mail	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Stabile wässrige Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und**  
**Imidazolin-Derivaten**

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten, die durch Wasser-in-Öl-Dispersionen kationischer, vernetzter, was-serquellbarer Polymerisate stabilisiert werden.

Quartäre Ammonium- bzw. cyclische Amidinverbindungen aus fettchemischen Rohstoffen, die beispielsweise als Wirkstoffkomponenten in Textil- und Wäscheweichspüler-Formulierungen eingesetzt werden, besitzen oftmals nur eine begrenzte Wasserlöslichkeit und neigen daher bei Einbringung in Wasser und Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zu Abscheidungen. Dies führt nicht nur zu Schwierigkeiten bei der Lagerhaltung, sondern auch zu ungenauen bzw. fehlerhaften Dosierungen bei der Anwendung. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Mittel zu finden, mit denen lagerstabile, gießfähige bzw. pastöse Dispersionen herstellbar sind. So beschreibt die WO 91/12364 wässrige Zubereitungen, die gut lagerfähig sind und eine Wirkstoffkombination auf der Basis von Kondensationsprodukten aus Carbonsäuren oder Carbonsäure-Derivaten mit Hydroxyalkyl-polyaminen und quartären Ammoniumverbindungen enthalten. Es gehört ebenfalls zum Stand der Technik, den bei Raumtemperatur festen, kationischen Ammonium- bzw. cyclischen Amidinverbindungen niedrigviskose, wasserlösliche Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol zuzusetzen. Auch Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und die homo-logen, höhermolekularen Polyalkylen-glykolether finden wegen ihres höheren Flamm-punktes Verwendung. Als nachteilig kann bewertet werden, daß diese Lösemittel nicht nur in hohem Maße brennbar sind und gegenüber Kunststoffverpackungsmaterialien migrationsfähig sein können, sondern auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser destabilisierend auf die Dispersion wirken. Wünschenswert ist daher ein Stabilisator für wässrige, kationische Dispersionen, dessen Flammpunkt über 100 °C liegt und dessen Eigenschaften jede Kunststoffverpackung zulassen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die bekannten Stabilisierungszusätze in ihrer Wirkung weiter zu verbessern.

Diese Aufgabe wird ~~in~~ Anwendungsgemäß gelöst mit schwach vernetzten, wasserquellbaren Copolymerisaten auf Basis von kationischen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure-derivaten.

Polymere, die durch das Vorhandensein von wasserquellbaren Partikeln in Wasser oder wäßrigen Lösungen eine Viskositätserhöhung bewirken, werden in vielen Bereichen der Technik, Kosmetik und Pharmazie verwendet. Natürlich vorkommende Stoffe wie Alginat, Guarmehl und Stärke in unveränderter oder chemisch modifizierter Art werden in zunehmendem Maße durch synthetische Polymere ersetzt, wobei unter anderem Polymere von Acrylverbindungen zum Einsatz kommen.

Hierbei werden durch Verwendung mehrfunktioneller Verbindungen in geringer Menge dreidimensionale Netzwerke geschaffen, so daß die Produkte große Mengen Wasser aufnehmen können, ohne vollständig in den Lösungszustand überzugehen. Sie sind nur noch wasserquelbar, obwohl sie im allgemeinen noch wasserlösliche Anteile enthalten.

Insbesondere Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisate dieser Acrylverbindungen, hergestellt durch inverse Emulsionspolymerisation, bieten wegen ihrer leichten Einbringbarkeit in Wasser oder wässrige Medien Vorteile. Die Herstellung von wasserlöslichen Polymeren dieser Substanzklasse durch Emulsionspolymerisation wird in der US-PS 32 84 393 und in der DE-OS 22 26 143 beschrieben. Da diese Produkte Wasser-in-Öl-Dispersionen darstellen, die das Polymer in den emulgierten "Wassertröpfchen" enthalten, muß zur Auflösung in Wasser ein Umkehremulgator zur Dispergierung der äußeren Ölphase gemäß DE-OS 22 26 143 zugesetzt werden. Der Emulsionstyp kehrt sich nach Öl-in-Wasser um. Nach DE-OS 24 31 794 kann das Netzmittel bereits in der Dispersion enthalten sein, wodurch diese selbstinvertierend wird. Vernetzte, wasserunlösliche bzw. wasserquellbare Polymere von nichtionogenen bzw. anionischen Monomeren aus der Acrylreihe werden z.B in den Patentschriften GB 20 07 238 und US 4 554 018 beschrieben.

Wasserlösliche, nicht vernetzte, inverse Emulsionspolymerisate aus der Acrylreihe mit kationischen Monomeren werden in der DE-OS 27 56 697 beschrieben, deren Herstellung und Anwendungsweise jedoch auf ihren speziellen Einsatzzweck als Flockungsmittel zugeschnitten sind. Als Verdicker für nicht wäßrige Lösungen werden in der EP-Anmeldung 0196 162 schwach vernetzte, inverse Emulsionspolymeriate mit kationischen (Meth)acrylsäureestern erwähnt. Entsprechende Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, schwach vernetzten, kationischen Polymeren werden in DE 37 30 781 C2 zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck vorgeschlagen. Weiter werden N-

substituierte (Meth)acrylsäureaminoalkylamide wegen der stärkeren Hydrophilie der Amidgruppe gegenüber der Esterfunktion und somit wegen der besseren Wasserquellbarkeit als besonders geeignet angesehen. Gleichzeitig besitzen diese Amide eine bessere Hydrolysestabilität, was für Langzeitanwendungen in wäßriger Lösung wichtig ist.

Da die Viskosität ionischer Polymerisate durch Elektrolytzusatz erheblich abfällt wird in EP 0 186 361 berichtet, daß die Verdickungswirkung von teilweise ionischen, bevorzugt anionischen schwach vernetzten Polymeren in elektrolythaltigen Medien durch Zusätze von ionischen Tensiden, wenn diese in der Ölphase der Wasser-in-Öl-Dispersionen in einem größeren Ausmaß löslich sind als in der Wasserphase, verbessert werden kann. Während dort anionische Polymere und anionische Tenside ausführlich und detailliert behandelt werden, finden kationische Produkte lediglich Berücksichtigung bei Nennung der Anwendungsmöglichkeiten, ohne Bezug auf experimentelle Befunde.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Anwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen was-serquellbarer, überwiegend kationischer, vernetzter Polymerer zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten, wie sie z.B. als sogenannte Textil- und Wäscheweichspüler Verwendung finden. Solche wäßrigen Dispersionen enthalten als gebräuchliche Wirkstoffe beispielsweise N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC), Imidazolin-Derivate (s. u.a. US-PS 4 762 645, EP-A 0199 383), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins (sog. Esterquats, s. u.a. US-PS 4 830 771) oder 2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethyl-ammonium-salz-Derivate (DE-OS 27 28 841).

Allgemein werden Ammoniumverbindungen der Formel  $[R_1R_2R_3R_4N]^+ X^-$  verwendet, wobei:

$R_1$  = eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl,

$R_2$  = eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$R_3$  = eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxyalkylgruppe, deren Acylrest sich von gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ableitet und deren Oxyalkylgruppe, die Oxyethyl- oder Oxypropyl- oder Oxyisopropylgruppe ist,

$R_4 = R_3$  oder  $R_2$  und

$X^-$  = ein Anion bedeuten.

Die im allgemeinen instabilen Suspensionen während der Lagerung eintretenden Aufraumungen bzw./oder Bodensatzbildungen, werden durch Viskositätserhöhung zwar verlangsamt aber nicht beseitigt. Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Stabilisatoren wird der Dispersionszustand so verbessert, daß die Homogenität bei der Lagerung und Handhabung gewährleistet ist.

Die zur Stabilisierung verwendeten Wasser-in-Öl-Dispersionen bestehen aus:

- A) 30 bis 70 Gew.-% kationisch wirksamen Homo- oder Copolymer,
- B) 20 bis 50 Gew.-% hydrophober, organischer Flüssigkeit,
- C) 0 bis 10 Gew.-% Wasser-in-Öl-Emulgator
- D) ggf. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und
- E) einer Restmenge Wasser.

Die Summe der Komponenten A) - E) ergibt 100 Gew.-%.

Die Herstellung der Homo- oder Copolymeren erfolgt durch Polymerisation einer Monomeren-Mischung von

- a) mind. 50 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Monomeren der allgemeinen Formel:



in der

$\text{R}_1$  = Wasserstoff oder Methyl-,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  = 0 oder 1

$X$  = -O- oder -NH- und

$\text{A}$  = Anion einer organischen oder anorganischen Säure,  
vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

- b) 0 bis 40 Gew.% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

- c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,
- d) 0,001 - 5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren

Als kationische Monomere werden quaterniertes Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, quaterniertes Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, quaterniertes Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylamid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Diallyldi-ethylammoniumchlorid und deren Mischungen untereinander verwendet. Die Quaternierung wird bevorzugt mit Methylchlorid, Natriumchloracetat, Dimethylsulfat und Dimethylcarbonat durchgeführt.

Als hydrophobe, organische Flüssigkeiten sind einsetzbar: aromatische und aliphatische lineare, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte bei einem Druck von 1013 hPa im Bereich von 110 bis 380 °C liegen. Hierzu zählen n- und iso-Paraffine, Destillate aus paraffinischen, naphthenbasiischen und aromatischen Erdölen sowie Toluol, Xylol und Mesitylen. Weiterhin können auch lineare und verzweigte flüssige Ester natürlichen und synthetischen Ursprungs als Ölphase verwendet werden.

Zur Zubereitung der Polymerisation und Herstellung der monomerenhaltigen Wasser-in-Öl-Emulsion werden bekannte öllösliche Emulgatoren mit niedrigem HLB-Wert benutzt; wie Teilester von Glycerin, Di- und Polyglycerin, Sorbit, Sorbitan und Additionsprodukte von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid und Propylenoxid an höhere lineare und verzweigte Alkohole, Fettsäuren bzw. Nonylphenol. Es können auch die sogenannten polymeren Emulgatoren allein oder im Gemisch verwendet werden, wie es unter anderem in US-PS 4 786 681 beschrieben wird.

Als vernetzende Monomere werden mehrfach ungesättigte Vinyl-, Acryl- oder Allylverbindungen sowie Verbindungen mit mehreren Epoxygruppen verwendet. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Methylenbis-acrylamid sowie quterniertes Triallylamin, insbesondere Tetraallyl- bzw. Triallylmethylammoniumchlorid. Die Vernetzung kann während der Polymerisation oder auch danach erfolgen. Für eine Nachvernetzung sind wasserlösliche Epoxiverbindungen, die sich von mehrwertigen Alkoholen ableiten, besonders geeignet.

Die Technik der Polymerisation mit Emulsionsbildung, Homogenisierung der Mischung und Initiierung der Polymerisation ist bekannt. Sie erfolgt vorzugsweise adiabatisch, kann aber auch isotherm bei vorgewählter Temperatur erfolgen. Nach Beendigung der Polymerisation kann die Wasser-in-Öl-Dispersion direkt in die wäßrige, kationische Dispersion der quartären Ammonium- bzw. cyclischen Amidinverbindungen eingebracht werden.

Die Wasser-in-Öl-Dispersionen sind verwendbar zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumsalze, wie Dimethyl-distearylammoniumchlorid, Dimethyldilaurylammoniumchlorid und quartäre Ester, z.B. N-Methyl-N,N-bis[2-(acyloxy)ethyl]-N-2-hydroxy-ethyl)-ammonium-methosulfat oder N,N,N-Trimethyl-N-[1,2-di(acyl-oxy)propyl]-ammoniumchlorid, bzw. Imidazolin-Derivate auf der Basis von Fettsäure, z.B. 1-[(Fettacyloxy)ethyl]-2-alkylimidazolin.

Die begrenzt wasserlöslichen, quartären Ammoniumsalze bzw. Imidazolin-Derivate liegen üblicherweise als wäßrige Aufschlämmungen/Dispersionen vor, z. B. mit Feststoffgehalten von 5 Gew.-%. Der Feststoffgehalt ist im übrigen nicht kritisch.

Die Anwendungskonzentrationen bewegen sich zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 2 Gew.-%, je nach gewünschter Stabilisierung der Dispersion. Zusätzlich können weitere viskositäts erhöhende nichtionische bzw. kationische Substanzen benutzt werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Stabilität von wäßrigen, kationischen Dispersionen, insbesondere von begrenzt wasserlöslichen quartären Ammoniumsalzen, mit Hilfe von Wasser-in-Öl-Dispersionen kationischer vernetzter wasserquellbarer Polymere deutlich erhöht wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

In der Beschreibung der nachfolgenden Beispiele werden die Abkürzungen mit folgender Bedeutung benutzt:

DMAEA	= <u>Dimethylaminoethylacrylat</u>
DMAEMA	= <u>Dimethylaminoethylmethacrylat</u>
DIMAPA	= <u>Dimethylaminopropylacrylamid</u>
TEMAPA	= <u>N,N,2,2-Tetramethylaminopropylacrylamid</u>

AMPS	= 2- <u>Acrylamido</u> -2-methyl-propansulfonsäure
TAMAC	= <u>Triallylmethylammoniumchlorid</u>
ABAH	= <u>Azo-bis-(2-amidinopropan-hydrochlorid)</u>
AIBN	= <u>Azoisobuttersäuredinitril</u>
EDTA	= <u>Ethylenediamintetraessigsäure</u>
TBHP	= <u>tert.-Butylhydroperoxid</u>
EO	= <u>Ethylenoxid</u>
KWST	= isoparaffinischer <u>Kohlenwasserstoff</u> mit einem Siedebereich von 210 - 250 °C und einer Dichte von 0,79 g/cm³

Alle %-Angaben bedeuten Gew.-%.

Beispiel 1:

a) Herstellung der Dispersion eines Polymeren aus 80 % DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl und 20 % Acrylamid mit 40 % wirksamer Substanz (wS).

Man löst 160 g DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl und 40 g Acrylamid in 165 g Wasser. Sodann wird der pH-Wert mit Phosphorsäure auf 4,5 eingestellt und 0,4 g EDTA zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Komplexbildners gießt man die Lösung unter Rühren in eine Mischung von 120 g KWST, 10 g Sorbitanmonoisostearat und 0,62 g TAMAC und homogenisiert mit einem haushaltsüblichen Mixstab (Viskosität der Emulsion: 4200 mPa\*s, Brookfield RVT, MK II/20 bei 20 °C). Der gelöste Sauerstoff wird bei gleichzeitigem Erhitzen der Emulsion auf 60 °C durch Einblasen von Stickstoff ausgetrieben. Man leitet ca. 30 Minuten lang weiter Stickstoff ein und startet anschließend die Polymerisation durch Zusatz von 0,11 g AIBN, gelöst in 4 g KWST. Durch die adiabatisch geführte, exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 102 °C. Man lässt ca. 1 h nachröhren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) Mit Hilfe eines schnellaufenden Rührers werden 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5 %-igen Aufschämmung von methylquaterniertem Ditalgfettsäuretriethanolaminester eingebracht, wobei eine lagerstabile Dispersion, die über einen Zeitraum von 6 Wochen keine Veränderung zeigt, entsteht.

Beispiel 2:

a) Herstellung einer Dispersion eines Polymeren aus 80 % DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl und 20 % Acrylamid mit 40 % wS.

Man löst 160 g DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl und 40 g Acrylamid in 170 g Wasser. Sodann wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert auf 4,5 eingestellt und 0,4 g EDTA zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Komplexbildners gießt man die Lösung unter Rühren in eine Mischung von 115 g KWST, 10 g Glycerinmonooleat und 0,62 g TAMAC und homogenisiert (Viskosität der Emulsion: 4500 mPa\*s, Brookfield RVT, MK II/20 bei 20 °C). Nach Beseitigung des gelösten Sauerstoffs mit Stickstoff wird die Polymerisation bei 60 °C durch Zusatz von 0,11 g AIBN, gelöst in 4 g KWST, gestartet. Es erfolgt ein Temperaturanstieg auf ca. 102 °C. Man läßt ca. 1 h nachröhren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) Durch Einrühren von 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5 %-igen Aufschämmung von Distearyldimethylammoniumchlorid in Wasser entsteht eine lagerstabile Dispersion deren Zustand sich über einen Zeitraum von 6 Wochen nicht ändert.

Beispiel 3:

a) Herstellung einer Dispersion eines Polymeren aus 75 % DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl, 12,5 % Acryl-amid und 12,5 % Acrylsäure mit 40 % wS.

150 g DIMAPA-CH<sub>3</sub>Cl, 25 g Acrylamid und 0,4 g EDTA werden in 170 g Wasser gelöst und 25 g Acrylsäure zugesetzt. Danach stellt man die Lösung mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 4,5 ein und gießt sie unter Rühren in eine Mischung von 115 g KWST, 10 g Sorbitanmonoisostearat und 0,62 g TAMAC. Es wird mit einem Mixstab homogenisiert, mit Stickstoff gespült und anschließend die Polymerisation mit 0,0275 g AIBN, gelöst in 4 g KWST, gestartet.

b) Nach Abschluß der Polymerisation werden 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5 %-igen Aufschämmung von methylquaterniertem Di-talgfettsäuretriethanolaminester eingebracht, wobei eine lagerstabile Dispersion entsteht, deren Zustand über 6 Wochen stabil bleibt.

Beispiel 4:

a) Herstellung einer Dispersion von 92 % DMAEMA-CH<sub>3</sub>Cl und 8 % Acrylamid mit 50 % wS.

Man löst 230 g DMAEMA-CH<sub>3</sub>Cl und 20 g Acrylamid in 110 g Wasser und fügt 0,5 g EDTA und 0,6 g ABAH hinzu. Der pH-Wert wird mit konz. Salzsäure auf 0,6 eingestellt. Die Bildung der Emulsion erfolgt wie in Beispiel 1 mit 120 g KWST und 10 g Sorbitanmonoisostearat (Viskosität: 1400 mPa\*s bei 20 °C). Es wird mit 6 mg TBHP und 12 mg Schwefeldioxid bei 20 °C katalysiert, wobei innerhalb von 150 Minuten eine Spitzentemperatur von 72 °C erreicht wird. Man lässt ca. 1 h nachröhren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) 5 g der Dispersion ergeben in 1 l einer 5 %-igen Aufschämmung von Distearyldimethylammoniumchlorid bei 20 °C eine lagerstabile Suspension, ohne Neigung zur Bodensatzbildung bzw. Aufrahmung.

Beispiel 5:

a) Herstellung einer Dispersion von 60 % DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl, 37 % Acrylamid und 3 % AMPS mit 46 % wS.

160 g DMAEA-CH<sub>3</sub>Cl, 36 g Acrylamid, 19 g AMPS werden in 114 g Wasser gelöst und nach Einstellen des pH-Wertes mit Salzsäure auf 4,5 unter Rühren in 100 g KWST, 10 g Diglycerinsesquioleat, 0,8 g TAMAC und 0,2 g EDTA gegossen. Es wird homogenisiert, mit Stickstoff gespült und die Polymerisation mit 1 g AIBN gestartet.

b) 5 g dieser Dispersion ergeben in 1 l einer 5 %-igen Aufschämmung von Distearyl-dimethylammoniumchlorid eine lagerstabile Suspension ohne Tendenz zur Inhomogenität.

Weitere Beispiele mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Polymerprodukte:

a) Die Herstellung der Dispersionen entspricht der Verfahrensweise der vorstehenden Beschreibungen. Die Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur gestartet.

Mengenverhältnisse der eingesetzten Rohstoffe (g):

Beispiel	6	7	8	9	10	11
Wasser	139	139	164	281	164	158
Acrylsäure		15	40	80	15	39
Acrylamid	40	25			25	
DIMAPA-Quat			175	120	175	98
TEMAPA-Quat	200	200				7
EDTA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
TAMAC	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ABAH	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
pH-Wert	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
KWST	110	110	110	110	110	110
Sorbitanmono-isostearat	10	10	10	10	10	17
TBHP(0.2%-ig)	1	1	1	1	1	1
6-EO-Nonyl-phenol	10	10	10	10	10	30

Prozentuale Zusammensetzung der Polymeren (Gew.-%):

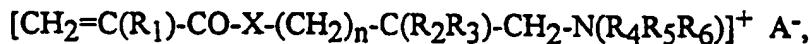
Beispiel	6	7	8	9	10	11
Acrylsäure		6	19	40	7	27
Acrylamid	17	10				
DIMAPA-Quat			81	60	81	68
TEMAPA-Quat	83	84				5

Alle in der Tabelle aufgeführten Dispersionen ergeben mit einem Zusatz von 5 g zu 5 %-igen Aufschlämmungen von N-Methyl-N,N-bis[2-(C16/18-acyloxy)-ethyl]-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniummethosulfat lagerstabile Suspensionen ohne Neigung zu Bodensatzbildung oder Aufrahmungen.

Patentansprüche

- 1) Wässrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersionen wasserquellbarer, kationisch wirksamer, vernetzter Polymerer im Dispersionszustand stabilisiert sind.
- 2) Wässrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasser-in-Öl-Dispersion wasserquellbarer, kationisch wirksamer, vernetzter Polymerer aus den Komponenten
  - A) 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren,
  - B) 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben, organischen Flüssigkeit,
  - C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators
  - D) 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und
  - E) einer Restmenge Wasser
 erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergibt.
- 3) Wässrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivaten nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserquellbaren, kationisch wirksamen vernetzten Polymeren als Homo- oder Copolymeren durch inverse Emulsionspolymerisation aus

a) 50 bis 100 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}_1$  = Wasserstoff oder Methyl-,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  = 0 oder 1

X = O- oder -NH- und

A = Anion einer organischen oder anorganischen Säure,  
vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

b) 0 bis 40 Gew.% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

c) 0 bis 40 Gew.% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,

d) 0,001 - 5,0 Gew.% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren erhalten werden,  
wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.

4) Wäßrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 - 3, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersion wasserquellbarer, kationisch wirksamer vernetzter Polymere von 0,01 - 10 Gew.-%, bezogen auf die zu stabilisierende Dispersion.

5) Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen, deren Wasserphase wasserquellbare kationische, vernetzte Polymere enthält, zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammonium- bzw. cyclischer Amidinverbindungen.

6) Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus den Komponenten

- 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren,
- 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben, organischen Flüssigkeit,
- 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators
- 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und
- einer Restmenge Wasser

erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergibt.

7) Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisch wirksame Homo- bzw. Copolymer durch inverse Emulsionspolymerisation aus

a) 50 bis 100 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

$\text{R}_1$  = Wasserstoff oder Methyl-,

$\text{R}_2, \text{R}_3$  = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n$  = 0 oder 1

$X$  = -O- oder -NH- und

$A$  = Anion einer organischen oder anorganischen Säure,  
vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

- b) 0 bis 40 Gew.% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,
- c) 0 bis 40 Gew.% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,
- d) 0,001 - 5,0 Gew.% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren erhalten wird,

wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.

- 8) Verwendung von wässrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivaten, stabilisiert mit Wasser-in-Öl-Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Textil- und Wäscheweichmacher.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...onal Application No  
PCT/EP 94/01198

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 5 C11D3/37 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 C11D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 494 554 (SOC.FR.HOECHST) 15 July 1992 see page 2, line 23 - page 3, line 33 see page 5; example 8 ---	1-8
X	WO,A,90 12862 (BP CHEMICAL) 1 November 1990 see page 3, line 34 - page 4, line 31 see page 5, line 22 - line 35 see page 6, line 15 - line 27 see page 7, line 5 - line 22; claims 1-5,8 ---	1-8
A	EP,A,0 126 528 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 28 November 1984 see page 5, line 19 - line 34 see page 7, line 16 - line 28 see page 8, line 9 - line 33 see page 10, line 19 - page 11, line 21 ---	3,7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 August 1994	26.08.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HIV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Rotsaert, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
nal Application No  
PCT/EP 94/01198

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 394 133 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) 24 October 1990 see claims 1-4 ---	1,5
A	EP,A,0 299 787 (KAO CORPORATION) 18 January 1989 see claim 1 -----	1,5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 94/01198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0494554	15-07-92	FR-A-	2671352	10-07-92
WO-A-9012862	01-11-90	EP-A- JP-T- US-A-	0422179 3505614 5114600	17-04-91 05-12-91 19-05-92
EP-A-0126528	28-11-84	AU-B- AU-A- CA-A- DE-A- JP-A- US-A-	562500 2644784 1203929 3475403 59206403 4528321	11-06-87 11-10-84 29-04-86 05-01-89 22-11-84 09-07-85
EP-A-0394133	24-10-90	AU-B- AU-A- CA-A-	634493 4264289 2014991	25-02-93 25-10-90 21-10-90
EP-A-0299787	18-01-89	JP-A- JP-C- JP-B- JP-A- JP-C- JP-B- US-A-	1026788 1761165 4037185 1061571 1751314 4037183 4885102	30-01-89 20-05-93 18-06-92 08-03-89 08-04-93 18-06-92 05-12-89

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01198

**A. KLASSEIFIZIERUNG DES ERHEBUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 5 C11D3/37 C11D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 5 C11D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 494 554 (SOC.FR.HOECHST) 15. Juli 1992 siehe Seite 2, Zeile 23 - Seite 3, Zeile 33 siehe Seite 5; Beispiel 8 ---	1-8
X	WO,A,90 12862 (BP CHEMICAL) 1. November 1990 siehe Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 31 siehe Seite 5, Zeile 22 - Zeile 35 siehe Seite 6, Zeile 15 - Zeile 27 siehe Seite 7, Zeile 5 - Zeile 22; Ansprüche 1-5,8 --- -/-	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- '&' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. August 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26.08.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaanlage 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rotsaert, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01198

## C(Fortsetzung) ALS WISSENSCHAFTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 126 528 (ALLIED COLLOIDS LIMITED) 28. November 1984 siehe Seite 5, Zeile 19 - Zeile 34 siehe Seite 7, Zeile 16 - Zeile 28 siehe Seite 8, Zeile 9 - Zeile 33 siehe Seite 10, Zeile 19 - Seite 11, Zeile 21 ---	3,7
A	EP,A,0 394 133 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) 24. Oktober 1990 siehe Ansprüche 1-4 ---	1,5
A	EP,A,0 299 787 (KAO CORPORATION) 18. Januar 1989 siehe Anspruch 1 -----	1,5

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01198

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0494554	15-07-92	FR-A-	2671352	10-07-92
WO-A-9012862	01-11-90	EP-A- JP-T- US-A-	0422179 3505614 5114600	17-04-91 05-12-91 19-05-92
EP-A-0126528	28-11-84	AU-B- AU-A- CA-A- DE-A- JP-A- US-A-	562500 2644784 1203929 3475403 59206403 4528321	11-06-87 11-10-84 29-04-86 05-01-89 22-11-84 09-07-85
EP-A-0394133	24-10-90	AU-B- AU-A- CA-A-	634493 4264289 2014991	25-02-93 25-10-90 21-10-90
EP-A-0299787	18-01-89	JP-A- JP-C- JP-B- JP-A- JP-C- JP-B- US-A-	1026788 1761165 4037185 1061571 1751314 4037183 4885102	30-01-89 20-05-93 18-06-92 08-03-89 08-04-93 18-06-92 05-12-89